

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-139499

(43)Date of publication of application : 22.05.2001

(51)Int.Cl.

C07B 33/00  
B01J 8/06  
B01J 19/00  
C07C 27/14  
C07C 45/35  
C07C 47/22  
C07C 51/25  
C07C 57/05

(21)Application number : 2000-257557

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 28.08.2000

(72)Inventor : NISHIMURA TAKESHI

MORI MASAKATSU

KITAURA MASAJI

MOMO OSAMU

NAKAMURA DAISUKE

(30)Priority

Priority number : 11246056

Priority date : 31.08.1999

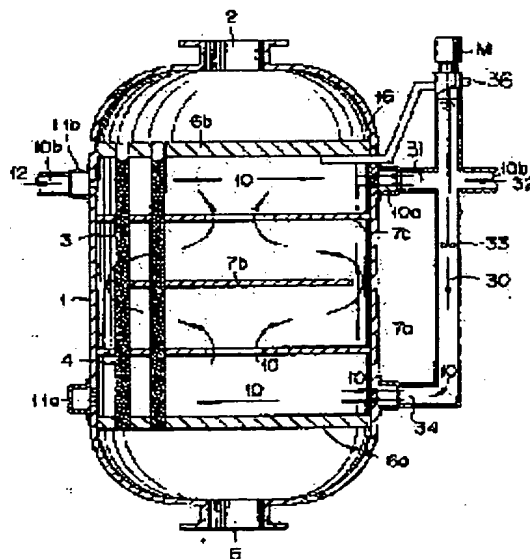
Priority country : JP

## (54) CATALYTIC VAPOR-PHASE OXIDATION METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a simple catalytic vapor-phase oxidation reaction for decreasing a hot spot.

SOLUTION: In catalytic vapor-phase oxidation reaction by a multitubular reactor where a heating medium 10 is made to circulate into a reactor shell 1 through a circulator 30 joining circular conduits 11a and 11b, the vapor-phase oxidation reaction features that a part of the heating medium 10 taken out from the shell 1 is heat-exchanged and also a heating medium inlet 32 for receiving the heat-exchanged heating medium is located near a heating medium cycling port 31 of the circulator 30 or is the circular conduit 11b. It is preferable that an amount of the heat-exchanged heating medium is in the range of 2-40 vol.% based on the amount of the heating medium in the reactor shell and difference in temperature between the heating media existing in the inlet and the outlet is 15-150° C. Thus, hot spot in the reactor can uniformly be decreased, and therefore the catalytic vapor-phase oxidation reaction of propylene or isobutylene can be carried out in such as way that an objective reaction product is obtained in a good yield.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.10.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-139499

(P2001-139499A)

(43)公開日 平成13年5月22日(2001.5.22)

(51)IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 7 B 33/00		C 0 7 B 33/00	
B 0 1 J 8/06		B 0 1 J 8/06	
19/00	3 0 1	19/00	3 0 1 B
C 0 7 C 27/14		C 0 7 C 27/14	Z
45/35		45/35	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-257557(P2000-257557)

(22)出願日 平成12年8月28日(2000.8.28)

(31)優先権主張番号 特願平11-246056

(32)優先日 平成11年8月31日(1999.8.31)

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72)発明者 西村 武

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72)発明者 森 正勝

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(74)代理人 100072349

弁理士 八田 幹雄 (外4名)

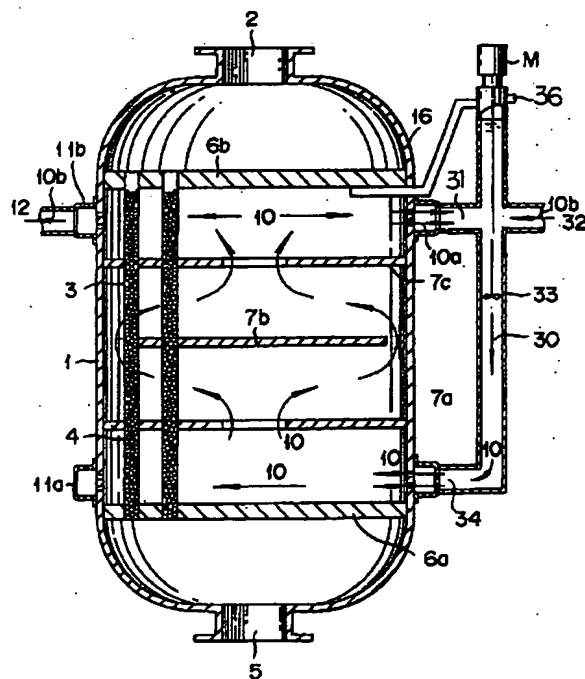
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 接触気相酸化方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 ホットスポットを減少させるための簡便な接触気相酸化反応を提供する。

【解決手段】 熱媒10を環状導管11a, 11bを接続する循環装置30を介して反応器シェル1に循環させる多管式反応器による接触気相酸化反応において、反応器シェル1から取り出した熱媒10の一部を熱交換し、かつ該熱交換後の熱媒を導入する熱媒導入口32が、該循環装置30の熱媒循環口31近傍または環状導管11bであることを特徴とする接触気相酸化方法である。該熱交換後の熱媒量は、反応器シェル内の熱媒量の2~40容量%の範囲であり、かつ熱媒の入口と出口との温度差は15~150℃であることが好ましい。本発明によれば、均一に反応管のホットスポットを減少することができ、これにより目的生成物を収率良く、プロピレンまたはイソブチレンの接触気相酸化反応を行うことができる。



**【特許請求の範囲】**

**【請求項 1】** 熱媒を環状導管を接続する循環装置を介して反応器シェルに循環させる多管式反応器による接触気相酸化反応において、反応器シェルから取り出した熱媒の一部を熱交換し、かつ該熱交換後の熱媒を導入する熱媒導入口が該循環装置入口側の熱媒循環口近傍または反応器出口側環状導管であり、該熱交換後の熱媒流量は、反応器シェル内の熱媒流量の 2～40 容量%の範囲であり、かつ該熱交換後の熱媒と反応器シェルに導入される熱媒との温度差は 15～150℃であることを特徴とする、接触気相酸化方法。

**【請求項 2】** 該熱交換後の熱媒は気液分離したものである、請求項 1 記載の接触気相酸化方法。

**【請求項 3】** 熱媒の反応器シェルへの導入または排出は、該反応器外に環状に配設された導管を介して行われ、該導管は、熱媒が貫通する複数の開口列を有し、開口幅は、該中心間隔の 5～50%、さらに開口長/開口幅の値は 0.2～2.0 の範囲であることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の接触気相酸化方法。

**【請求項 4】** 該開口列の少なくとも 1 列は、2 以上の開口を有することを特徴とする、請求項 3 に記載の接触気相酸化方法。

**【請求項 5】** 循環装置が、2 以上の熱媒循環口および/または熱媒排出口を有することを特徴とする、請求項 1～4 のいずれかに記載の接触気相酸化方法。

**【請求項 6】** 熱媒に背圧を付与し、または反応器シェル内上部に溜まる気体を排出することを特徴とする、請求項 1～5 のいずれかに記載の接触気相酸化方法。

**【請求項 7】** 接触気相酸化反応は、(メタ)アクリル酸および/または(メタ)アクロレインの製造である、請求項 1～6 のいずれかに記載の接触気相酸化方法。

**【請求項 8】** 接触気相酸化反応を、中間管板で複数の仕切られた 1 の反応器で行うものである、請求項 1～7 のいずれかに記載の接触気相酸化反応方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【発明の属する技術分野】** 本発明は、熱媒を循環装置を介して接触気相酸化反応器内に循環させる接触気相酸化方法であって、冷却後に反応器内に循環させる熱媒の循環装置への投入が循環装置の熱媒循環口入口近傍または反応器の熱媒出口側環状導管であり、熱媒循環量が特定量であることを特徴とする接触気相酸化反応方法に関する。

**【0002】**

**【従来の技術および解決しようとする課題】** 多管式反応器を使用する接触気相酸化反応は、該反応によって生じた熱を効率よく除去するために一般に使用される手段である。反応器シェル内に複数の反応管を内蔵する多管式反応器を用い、該反応管内には触媒を充填させて反応原料ガスを供給して接触気相酸化反応を行う一方、反応器

シェル内に反応熱を吸収する熱媒を循環させて、生じた反応熱を吸収させる。

**【0003】** しかしながら、このような多管式反応器を使用する接触気相酸化反応においては、原料入口側にホットスポットを生じやすく、過度の発熱反応による触媒の劣化や目的生成物の選択率の低下が問題となる。このため、例えば、プロペンからアクロレインを接触気相酸化反応により製造する場合などではいかに効率よく反応熱を除去し、目的生成物の収率を向上させるかが問題となる。

**【0004】** 例えば、米国特許第 3,871,445 号には、熱交換媒体の循環装置を備える多管式反応装置であって、反応器シェル内に邪魔板を配置し、さらに少なくとも 1 つの環状導管が熱交換媒体の一部を導入または導出するために、少なくとも 1 つの中間箇所配置されていることを特徴とする反応装置が開示されている。邪魔板の配置により、邪魔板と反応管との間の間隔内で、熱交換媒体の横の流速が一定に保たれ、熱移行も一定となる。また、該装置では熱交換媒体を反応装置内外を循環させて使用するが、反応器から排出された該熱交換媒体は、循環装置に内蔵した冷却装置で冷却した後に反応装置内に導入させている。

**【0005】** また、米国特許第 4,657,741 号では、熱媒の循環装置を接続する多管式反応装置であって、循環装置を複数接続したものが開示されている。均一に良好な反応生成物の高い収率を達成しながら、設備、費用および空間に関して構成費用を少なくするものであり、複数のポンプを使用することで熱媒体の十分均一な流入および流出が保証され、最大送り距離の短縮により所用出力が著しく少なくなる旨が記載されている。

**【0006】** 加えて、米国特許第 5,821,390 号には、多管式反応器を用いて特定の選択率と変換率を維持しつつプロペンをアクロレインへと接触気相酸化する方法において、熱媒を並流で導通すると共に反応器内に邪魔板を配置し、反応器中の熱媒の温度上昇が 2～10℃となるよう熱媒の流量を調整する接触気相酸化方法が開示されている。該公報に記載の方法によれば、ホットスポット温度を減少しつつ多管式反応器中で温められた温度で触媒活性の複合金属酸化物を用いてプロペンを接触気相酸化してアクロレインが得られる。

**【0007】** しかしながら、反応熱を除去するために反応器シェル側に熱媒を導入しても、反応熱の除去が十分でなければ触媒層内での過度の温度上昇が起こり、副反応が増加し収率の低下、触媒の劣化加速、さらに暴走反応の危険性を否定できない。この際、反応熱を効率よく除去する方法として反応管を細管化して伝熱面積を大きくしたのでは、反応管本数が増加して反応装置が高価となる。

**【0008】** 一方、熱収率は反応によって発生する熱量と冷却による消費熱量の収支によって算出される。米国

特許第3, 871, 445号で開示する装置でも、その使用条件によってより効率的な熱除去が可能となるはずである。

【0009】また、米国特許第4, 657, 741号では、熱媒を均一に循環させるために複数の循環ポンプを設けているが、循環ポンプによる加圧のみでは本来の均一な混和は困難である。従って、循環させるべき熱媒がポンプによって反応器内に導入される前に均一な温度分布を有していなければ、熱交換率に優れる熱除去は困難である。

【0010】また、例えば、米国特許第5, 821, 390号に記載される実施例でも明らかなように、発生熱量が同一の条件では、熱媒を反応器シェル内で向流で流しても並流で流しても、該熱媒の温度上昇を1℃に制限するために必要なポンプ動力は、全く同じ結果となる。

【0011】反応管に発生するホットスポット温度は触媒の劣化などを招くものであるが、特に、多数の反応管のなかで最も高い温度となる箇所が除熱の律速となりやすい。従って、いかに反応管を均一に熱除去し、ホットスポットの最高値を減少させるかが問題となる。しかしながら、従来技術では十分な熱除去を達成できるものではなかった。

【0012】即ち、除去すべき熱量は発生する熱量との関係で定まるため、同じ装置、同じ反応条件においても、生産収率を低下させず反応熱を除去するための最も効率のよい熱除去方法の開発が求められる。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者は、多管式反応器の熱媒の循環方法について検討したところ、反応器シェルから取り出した熱媒を循環装置の特定の場所に循環させることで、極めて効率的に熱交換後の熱媒と反応器シェルから排出された熱媒との混合が行われることを見だし、本発明を完成させた。即ち、上記目的は、以下の(1)～(8)によって達成される。

【0014】(1) 熱媒を環状導管を接続する循環装置を介して反応器シェルに循環させる多管式反応器による接触気相酸化反応において、反応器シェルから取り出した熱媒の一部を熱交換し、かつ該熱交換後の熱媒を導入する熱媒導入口が該循環装置入口側の熱媒循環口近傍または反応器出口側環状導管であり、該熱交換後の熱媒流量は、反応器シェル内の熱媒流量の2～40容量%の範囲であり、かつ該熱交換後の熱媒と反応器シェルに導入される熱媒との温度差は15～150℃であることを特徴とする、接触気相酸化方法。

【0015】(2) 該熱交換後の熱媒は気液分離したものである、上記(1)記載の接触気相酸化方法。

【0016】(3) 熱媒の反応器シェルへの導入または排出は、該反応器外に環状に配設された導管を介して行われ、該導管は、熱媒が貫通する複数の開口列を有し、開口幅は、該中心間隔の5～50%、さらに開口長

／開口幅の値は0.2～2.0の範囲であることを特徴とする、上記(1)または(2)記載の接触気相酸化方法。

【0017】(4) 該開口列の少なくとも1列は、2以上の開口を有することを特徴とする、上記(3)に記載の接触気相酸化方法。

【0018】(5) 循環装置が、2以上の熱媒循環口および／または熱媒排出口を有することを特徴とする、上記(1)～(4)のいずれかに記載の接触気相酸化方法。

【0019】(6) 熱媒に背圧を付与し、または反応器シェル内上部に溜まる気体を排出することを特徴とする、上記(1)～(5)のいずれかに記載の接触気相酸化方法。

【0020】(7) 接触気相酸化反応は、(メタ)アクリル酸および／または(メタ)アクロレインの製造である、上記(1)～(6)のいずれかに記載の接触気相酸化方法。

【0021】(8) 接触気相酸化反応を、中間管板で複数の仕切られた1の反応器で行うものである、上記(1)～(7)のいずれかに記載の接触気相酸化反応方法。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明は、熱媒を環状導管を接続する循環装置を介して反応器シェルに循環させる多管式反応器による接触気相酸化反応において、反応器シェルから取り出した熱媒の一部を熱交換し、かつ該熱交換後の熱媒を導入する熱媒導入口が、該循環装置入口側の熱媒循環口近傍または反応器出口側環状導管であることを特徴とする接触気相酸化方法である。熱媒の一部を反応器シェル外に取り出し、冷却後に反応器シェルに戻す方法は既に存在するが、本発明は、冷却後の熱媒を該循環装置入口側の熱媒循環口近傍または反応器出口側環状導管に導入することを特徴とする。これにより、冷却後の熱媒と反応器シェルから取り出した熱媒とが均一に混和された後に反応器シェルに導入されるため、極めて均一なホットスポット温度の減少が達成されることが判明したからである。

【0023】以下、本発明の接触気相酸化方法の好ましい実施の態様を図1を用いて説明する。

【0024】まず、多管式反応器の反応器シェル1内で、熱媒10は、反応器シェル1の外周に設けられた環状導管11aから導入され反応器シェル1内を循環し環状導管11bから反応器シェル1外に排出される。

【0025】本発明では、熱媒10の内、環状導管に設けた熱媒取り出し口12から反応器系外に排出され、図に示さない熱交換器によって冷却後に最終的に反応器シェルに循環される熱媒を10bとし、環状導管をへて外部熱交換器で冷却されずに循環装置に循環される熱媒を10aとして表記する。各図において、熱媒の流れを1

0、10a、10bを用いて示す。本発明の特徴は、熱媒10bを循環装置30の熱媒循環口31近傍を経て反応器シェル1内に導入することである。ここに、熱媒循環口31とは、循環装置に存在し、熱媒10aが環状導管から循環装置30に供給される入口部である。従来から、熱媒の一部を外部に取り出して反応器シェル1内に循環させる方法は存在したが、循環装置30の熱媒排出口34近傍に冷却後の熱媒10bを投入していた。冷却後の熱媒10bの余分な吸熱を防止するには、熱媒排出口34近傍に導入することが最も効率がよいからである。その結果、熱媒10aと熱媒10bとの混合が十分に行われず、不均一な熱分布を有するままに熱媒排出口34から反応器シェル1内に導入され、熱媒10の熱分布を均一にすることができず、接触気相酸化によって発生する反応熱による高温のホットスポットが発生し、触媒の劣化や選択率の低下が生じ、生成率の低下の原因となっていた。

【0026】本発明によれば、上記のごとく循環装置30の中で、熱媒循環口31近傍に熱媒導入口32を設け、これを介して冷却後の熱媒10bを導入することで、熱媒10aと熱媒10bとが極めて効率的に混合される。しかも、循環装置内を移動する間に行われる吸熱量は極わずかであって、十分に熱媒として反応熱の除去を行うことができ、かつホットスポットの異常高温を均一に防止することができ、循環熱媒量も減少することができるのである。

【0027】なお、熱媒導入口32の好ましい位置である熱媒循環口31近傍とは、循環装置30内で熱媒循環口31から導入される熱媒10aと熱交換後の熱媒10bとを効率よく混合し、熱分布の均一な熱媒を調製することのできる位置をいう。従って、図1に示すように、熱媒循環口31と対峙させた位置が例示できる。

【0028】更に、後述する図5の態様に示すように、循環装置30の上部に熱媒取り出し口12を有する場合には、熱媒循環口31と対峙させた位置から熱媒10bを導入すると、冷却した熱媒10bの一部が熱媒取り出し口12から反応器外に出ていくため熱効率の点で不利である。このような場合には、循環装置30内の熱媒循環口31と最も近い位置であって、かつ循環装置から熱媒を反応器シェルに排出するための熱媒の出口である熱媒排出口34と最も遠い位置が例示できる。また、循環装置内に複数の熱媒循環口31を有する場合には、その何れの近傍に熱媒10bを導入させてもよい。何れにおいても、熱媒10bと熱媒10aとの混合が効率よく行われるからである。

【0029】また、本発明においては、循環装置の熱媒循環口31と接続する反応器出口側環状導管の一部に熱媒導入口32を設けることもできる。この様にすれば、循環装置30に導入される際に既に熱媒10aと10bとが混合され、循環装置30内での熱分布の均一な熱媒

10の調製が容易だからである。かかる場合、熱媒導入口32の位置は、環状導管内での混合後の滞留時間を十分にとれるように、循環装置30と対峙させた位置であることが好ましい。

【0030】本発明の方法においては、循環装置30内には熱媒10aと熱媒10bとを効率よく混合するためのポンプ33の代わりに攪拌翼を有していてもよく、また配設してもよい。これにより更に効率よく均一な熱分布の熱媒が得られるからである。このようにして均一な熱分布となった熱媒10は、循環装置30の熱媒排出口34を経て、再度環状導管11aから反応器シェル1に導入される。

【0031】また、本発明では、該熱交換後の熱媒量は、反応器シェル内の熱媒量の2～40容量%の範囲であり、かつ熱交換後の熱媒の熱媒導入口32における温度と反応器シェルに導入される熱媒との温度差は15～150℃である。より好ましくは、熱媒量の5～35容量%、特に好ましくは10～30容量%を循環使用し、かつ該温度差を、15～130℃、特に好ましくは20～120℃とする。十分な熱除去を達成するには、熱媒循環量を増大させることが簡便であるが、40容量%をこえると循環エネルギーが過剰に必要となり経済的でなく、その一方、2容量%を下回ると十分な冷却が困難となる。また、該熱交換後の熱媒と反応器シェルに導入される熱媒との温度差が少ないことは、発生する熱量が一定である場合には反応器への冷却熱媒量10bが多いことを意味するものであり、該温度差が15℃を下回ると過剰な循環エネルギーが必要となり不利となる。また、ホットスポット温度の減少は、最も高いホットスポット温度の熱除去が律速となるが、本発明では、循環装置内で熱媒の温度分布が均一となるために、反応管のホットスポット温度の最高値がそもそも減少する結果、15～150℃の範囲で十分に熱除去を行うことができるのである。

【0032】また、該熱交換後の熱媒の温度とは熱媒導入口32で測定した温度であり、反応器シェルに導入される熱媒の温度とは、循環装置30から反応器シェルに導入される熱媒排出口34における温度をいうものとする。

【0033】本発明では、反応器シェル外に取り出された熱媒10bは、該熱交換の前後のいずれか又はその双方で気液分離することが好ましい。気泡が含まれる熱媒10bを使用すると、反応器シェル内で上部管板部にガス溜まりを生じ易く、かつ熱媒10aと熱媒10bとは、脱気後の熱媒を使用することで容易に熱分布を均一にすることができるからである。このような気液分離方法としては、速度の減少や液高さの確保によりガスの巻き込みを防止する方法が代表的であり、その他の方法でもよい。

【0034】本発明の方法は、従来公知の多管式反応器

を使用して、本発明の接触気相酸化反応を行うことができるが、多管式反応器としては、環状導管11a、11bを有することが好ましい。全周に亘り間欠的に連通した開口部のある環状導管を介して反応器の全周方向から均等に熱媒が供給または排出されることで、均一な熱媒の供給によってホットスポット温度の効率的な減少を行うことができるからである。

【0035】この際、該環状導管には、熱媒が貫通する開口列を複数有することが好ましい。これを図2を用いて説明すると、例えば環状導管11aには複数の開口列A1、A2等があり、最も近傍の各開口列の中心間隔Aは、各列毎に同一でも異なってもよく、50～500mm、より好ましくは100～400mm、特に好ましくは200～300mmである。該中心間隔Aが50mmを下回ると、製作が困難となり、その一方500mmを越えると反応管外に均一に熱媒を送り込むことが困難となるからである。また、各開口列における開口数は、少なくとも1以上であり、図2では列A1は、開口数1個を示し、列A2は2個、列Anは4個の場合を示す。この様に各開口列に存在する開口数が異なるために、図2に示すように、隣接する開口と開口との間隔は上記中心間隔Aと一致しなくてもよい。また、開口幅Bは、該平均中心間隔の5～50%、より好ましくは10～40%、特に好ましくは20～30%とする。開口幅が5%を下回ると環状導管高さが高く大きくなり、その一方、50%を越えると開口部高さが低く管の広域に亘り熱媒を送り込むことが困難となるからである。さらに、開口長C/開口幅Bの値は0.2～2.0の範囲が好ましい。なお、中心間隔Aは、環状導管の全てにおいて同一である必要はなく、同様に、開口幅Bも環状導管の全てにおいて同一である必要はない。複数の開口を設けることでより均一な熱媒10の排出入が可能となるからである。開口部の形状は、特に制限されず、例えば円、長円、楕円、矩形などを例示できる。

【0036】なお、上記図1に示す態様は、原料ガスの供給を反応器の上部から下部に向かうダウンフローで行い、熱媒10を原料供給ガスと向流状態で導入するものである。しかしながら、本発明においては、多管式反応器1で接触気相酸化反応を行うに当たり、反応管3に導入される原料ガスは、アップフローでもダウンフローでも、特に制限はない。また、熱媒10も原料供給に対して並流であっても向流であっても特に制限はない。循環装置30内での熱媒10aと熱媒10bとの均一な混和が達成できれば、いずれにしても反応管の均一な熱除去が可能となるからである。

【0037】しかしながら、本発明の方法は、熱媒10は、アップフローで導入することが好ましい。一般に、熱媒10の導入に際して反応器シェル1にガスが持ち込まれ、反応器シェル1の上部に熱媒が存在しない空間が生じやすいが、加圧下にアップフローで熱媒を導入する

とガスの除去が容易だからである。特に、このようなガス溜まりには熱媒が存在しないために局部的に十分な除熱ができず、異常昇温が発生しやすいため、熱媒をアップフローで導入することで局所的な異常昇温を防止し、反応条件を安定化することができる。

【0038】次いで、本発明を熱媒の導入をダウンフローで行う場合について図3を用いて説明する。図3においても、本発明は循環装置30に冷却後の熱媒10bを熱媒循環口31近傍に設けた熱媒導入口32から導入させる。この場合、環状導管11aに設けた熱媒取り出し口12から取り出した熱媒は、例えば、反応器シェル1の上方管板6bの上方に配設された熱媒排出ポット13まで押し上げられた後にノズル14から系外に排出させる。この場合、熱媒排出ポット13により系外に排出された熱媒10bと同量の冷熱媒を、熱媒導入口32より供給する。これにより、反応器シェル1での熱媒10の滴液状態を確保することができる。なお、上記熱媒10bと熱媒循環口31より回収された熱媒10aは、軸流ポンプまたは渦巻きポンプ等のポンプ33が用いられ、代わりに又はさらに攪拌翼を設けて混合させ上方に汲み上げ、熱媒排出口34から反応器シェル1に供給することができる。上記熱媒の供給量は、前記循環熱媒量の範囲で調整すればよい。

【0039】尚、本発明の方法は、何れの態様においても、熱媒の反応シェル1側への供給およびシェル側からの取り出しは、反応器の上方及び下方の外周部に各々配置された環状導管11a、11bを介して行うが、循環装置が2以上の熱媒循環口および熱媒排出口を有するものでもよい。これにより、熱媒の排出入を、環状装置の複数箇所を介して環状導管に循環させることができる。

【0040】本発明の方法を実施するには、熱媒10bの排出口の前後に背圧付き手段を配設して反応管を流下する熱媒10に十分な背圧を付与して、滴液状態を確保することができる。また、熱媒10bの反応器シェル1外への抜き取り方法としては、反応器シェル1内部での熱媒10による滴液状態が確保できることが好ましいが、背圧付き手段を配設することで、反応管を流下する熱媒に十分な背圧を付与して、滴液状態を確保することができるからである。このような背圧付手段としては、抵抗オリフィス、弁、熱交換器等が例示できる。

【0041】加えて、反応器シェル1の上部に熱媒の供給時に同伴して導入されたガスが反応器シェル側内部に溜まる場合には、反応器シェル1の上部から反応器外周に施した配管15及び中央部まで差し込んだ配管16を介して熱媒排出ポット13や熱媒循環装置30の上方空間部に抜き出してもよい。このようなガス抜き出し用の導管により、反応器内での除熱を不均一にして異常反応を引き起こす要因となる反応器シェル1内のガス溜まり生成を防止することができるからである。例えば、図3に示すように、反応器のシェル上部に配設したガス排出口

導管15を反応器上管板面の上部に位置する熱媒排出ポート13に連通しガス排出口17より排出するか、反応器のシェル内のガス排出用導管16をガス排出用導管36を有した循環装置30の上方空間部に排出すればよい。

【0042】図4は、ガス排出用導管の配設例を示したものであり、反応器の外周に溜まるガスに関して、例えば、ガス排出用ノズル15の様に上部管板6bに流路を形成して反応器外に導通させてもよく、反応器の中央部に溜まるガスに関しては、上部管板6bの直下にガス排出用ノズル16を配設すればよい。

【0043】次に、図5を用いて反応器シェル1を循環した熱媒の一部を循環装置30の上部から取り出す態様について説明する。

【0044】例えば、図5に示すように熱媒をアップフローで循環させる場合には、ポンプ33を使用して循環装置30の上部に設けた熱媒取り出し口12から取り出すことができる。この場合、その下部に設けた熱媒導入口32から導入される熱媒10bと混合しないように、仕切板37を設けることが好ましい。

【0045】以下に、本発明の方法によるプロピレンまたはイソブチレンの接触気相酸化反応によってアクロレインやメタアクロレインを生成する方法について図5を用いて説明する。

【0046】本発明の接触気相酸化反応は、反応管3内に充填した触媒4に原料ガスを供給して行うが、反応原料と空気などを混合した原料ガスは、原料ガス供給口2より反応器シェル1に供給されて反応管3内を流下し、反応管内で酸化されて反応生成物となった後、生成ガス排出口5より排出される。

【0047】本発明でプロピレン含有ガスを二段接触気相酸化反応してアクリル酸を製造するには、例えば前段触媒として、プロピレンを含有する原料ガスを気相酸化反応してアクロレインを製造するに一般的に使用される酸化触媒を使用することができる。同様に、後段触媒についても特に制限はなく、二段階接触気相酸化法により前段によって得られる主としてアクロレインを含む反応ガスを気相酸化してアクリル酸を製造するに一般的に用いられている酸化触媒を用いることができる。

【0048】前段触媒としては、一般式 $Mo_a-Bi_b-Fe_c-A_d-B_e-C_f-D_g-O_x$  ( $Mo$ 、 $Bi$ 、 $Fe$ はそれぞれモリブデン、ビスマスおよび鉄を表し、 $A$ はニッケルおよびコバルトから選ばれる少なくとも一種の元素を表し、 $B$ はアルカリ金属およびタリウムから選ばれる少なくとも一種の元素を表し、 $C$ はリン、ニオブ、マンガ、セリウム、テルル、タングステン、アンチモンおよび鉛からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を表し、 $D$ はケイ素、アルミニウム、ジルコニウムおよびチタニウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素、 $O$ は酸素を表し、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $g$ および $x$ は、それぞれ $Mo$ 、 $Bi$ 、 $Fe$ 、 $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $D$ および $O$ の原子比を表し、 $a=12$ としたとき、 $b=0$ 、 $1\sim10$ 、 $c=0$ 、 $1\sim10$ 、 $d=2\sim20$ 、 $e=0$ 、 $001\sim5$ 、 $f=0\sim5$ 、 $g=0\sim30$ であり、 $x$ は各元素の酸化状態により定まる値である)で示されるものが例示できる。

【0049】また、後段触媒としては、一般式 $Mo_a-V_b-W_c-Cu_d-A_e-Bf-C_g-O_x$  ( $Mo$ はモリブデン、 $V$ はバナジウム、 $W$ はタングステン、 $Cu$ は銅、 $A$ はアンチモン、ビスマス、スズ、ニオブ、コバルト、鉄、ニッケルおよびクロムから選ばれる少なくとも一種の元素を表し、 $B$ はアルカリ金属、アルカリ土類金属およびタリウムから選ばれる少なくとも一種の元素を表し、 $C$ はケイ素、アルミニウム、ジルコニウムおよびセリウムから選ばれた少なくとも一種の元素を表し、 $O$ は酸素を表し、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $g$ および $x$ は、それぞれ $Mo$ 、 $V$ 、 $W$ 、 $Cu$ 、 $A$ 、 $B$ 、 $C$ および $O$ の原子比を表し、 $a=12$ としたとき、 $b=2\sim14$ 、 $c=0\sim12$ 、 $d=0$ 、 $1\sim5$ 、 $e=0\sim5$ 、 $f=0\sim5$ 、 $g=0\sim20$ であり、 $x$ は各元素の酸化状態により定まる値である)で示されるものが例示できる。

【0050】本発明でイソブチレン、 $t$ -ブタノール、メチルー $t$ -ブチルエーテルを二段接触気相酸化反応でメタクリル酸を得る場合に使用する触媒としては、例えば前段触媒としてイソブチレン等を含有する原料ガスを気相酸化反応してメタクロレインを製造するに一般的に使用される酸化触媒を使用することができる。同様に、後段触媒についても特に制限はなく、二段階接触気相酸化法により前段によって得られる主としてメタクロレインを含む反応ガスを気相酸化してメタクリル酸を製造するに一般的に用いられている酸化触媒を用いることができる。

【0051】具体的には、前段触媒として、一般式 $Mo_a-W_b-Bi_c-Fe_d-A_e-Bf-C_g-Dh-O_x$ で表されるものが好ましい ( $Mo$ 、 $W$ 、 $Bi$ はそれぞれモリブデン、タングステンおよびビスマスを表し、 $Fe$ は鉄を表し、 $A$ はニッケルおよび/またはコバルトを表し、 $B$ はアルカリ金属、アルカリ土類金属およびタリウムから選ばれる少なくとも一種の元素を表し、 $C$ はリン、テルル、アンチモン、スズ、セリウム、鉛、ニオブ、マンガおよび亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を表し、 $D$ はシリコン、アルミニウム、チタニウムおよびジルコニウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を表し、 $O$ は酸素を表す。また、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $g$ 、 $h$ および $x$ は、それぞれ $Mo$ 、 $W$ 、 $Bi$ 、 $Fe$ 、 $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $D$ および $O$ の原子数を表し、 $a=12$ としたとき、 $b=0\sim10$ 、 $c=0$ 、 $1\sim10$ 、 $d=0$ 、 $1\sim20$ 、 $e=2\sim20$ 、 $f=0$ 、 $001\sim10$ 、 $g=0\sim4$ 、 $h=0\sim30$ 、および $x$ は各々の元素の酸化状態によって定まる数値をとる。)



また、後段触媒は、モリブデンおよびリンを主成分として含有する1種または2種以上の酸化物触媒であれば、特に限定はされないが、たとえば、リンモリブデン酸系ヘテロポリ酸あるいはその金属塩が好ましく、一般式 $\text{Mo}_a\text{-P}_b\text{-A}_c\text{-B}_d\text{-C}_e\text{-D}_f\text{-O}_x$ で表されるものが好ましい。(式中、Moはモリブデンを表し、Pはリンを表し、Aはヒ素、アンチモン、ゲルマニウム、ビスマス、ジルコニウムおよびセレンからなる群の中から選ばれた少なくとも1種の元素を表し、Bは銅、鉄、クロム、ニッケル、マンガン、コバルト、スズ、銀、亜鉛、パラジウム、ロジウムおよびテルルからなる群の中から選ばれた少なくとも1種の元素を表し、Cはバナジウム、タングステンおよびニオブからなる群の中から選ばれた少なくとも1種の元素を表し、Dはアルカリ金属、アルカリ土類金属およびタリウムからなる群の中から選ばれた少なくとも1種の元素を表し、Oは酸素を表す。また、a、b、c、d、e、fおよびxはそれぞれMo、P、A、B、C、DおよびOの原子比を表し、a=12と固定した時、b=0.5~4、c=0~5、d=0~3、e=0~4、f=0.01~4およびxは各々の元素の酸化状態により定まる数値である。)触媒の形状についても特に限定されず、球状、円柱状、円筒状などとなることができ、成形方法も担持成形、押し出し成形、打錠成形などを用いることができ、更に耐火用担体にこれらの触媒物質を担持させた形態のものも有用である。

【0052】プロピレンやイソブチレンの分子状酸素による気相接触酸化反応の条件は、従来公知の方法で行うことができる。例えばプロピレンを例に採れば、原料ガス中のプロピレン濃度は3~15容量%、プロピレンに対する分子状酸素の比は1~3であり、残りは窒素、水蒸気、酸化炭素、プロパンなどである。

【0053】分子状酸素の供給源としては空気が有利に用いられるが、必要により酸素富化空気、純酸素を用いることもでき、ワンパス法あるいはリサイクル法が用いられる。反応温度は250℃~450℃、反応圧力は常圧から5気圧、空間速度500~3000hr<sup>-1</sup>(STP)の範囲で行うことが好ましい。

【0054】また、イソブチレンの気相接触酸化反応の場合には、原料ガス中のイソブチレン濃度は1~10容量%、イソブチレンに対する分子状酸素濃度は3~20容量%であり、水蒸気を0~60容量%、残りは窒素、酸化炭素などである。分子状酸素の供給源としては空気が有利に用いられるが、必要により酸素富化空気、純酸素を用いることもできる。反応温度は250~450℃、反応圧力は常圧から5気圧、空間速度300~5000hr<sup>-1</sup>(STP)の範囲で行うことが好ましい。

【0055】上記条件にて原料ガスを前段触媒層に導入し、主として(メタ)アクロレインを含有する生成ガスをそのまま、あるいは空気・水蒸気などを追加した後

に、後段触媒層に導入して(メタ)アクリル酸を製造する。

【0056】具体的には、アクリル酸を生成させるために上記酸化物触媒(後段触媒)をシェル内の管束部の各管に充填した熱交換型多管式第2反応器内に、前記の前段反応で得られたアクロレイン含有ガスに必要に応じて空気、酸素または水蒸気を追加してなる混合ガスを、反応温度(反応器熱媒温度)100~380℃、好ましくは150~350℃および空間速度300~5,000hr<sup>-1</sup>(STP)で供給し、後段反応させて、アクリル酸を得るようにする。

【0057】また、メタクリル酸を生成させるためにモリブデンおよびリンを含有する酸化物触媒(後段触媒)をシェル内の管束部の各管に充填した熱交換型多管式第2反応器内に、前記の前段反応で得られたメタクロレイン含有ガスに必要に応じて空気、酸素または水蒸気を追加してなる混合ガスを、反応温度(反応器熱媒温度)100~380℃、好ましくは150~350℃および空間速度300~5,000hr<sup>-1</sup>(STP)で供給し、後段反応させて、メタクリル酸を得るようにする。なお、反応器を上下のチャンバーに区切る中間管板を備える反応器などの従来公知の反応器に適用することで、(メタ)アクリル酸を製造することもできる。

【0058】反応管の材料、寸法及び数、管の分布ならびに可能である公知の何れの反応管を使用してもよい。

【0059】更に、付加的事項として反応器シェル1内には、複数の邪魔板7a、7b、7cを設けることが好ましい。邪魔板の配設によって、反応管3と熱媒10との熱交換が容易となるからである。

【0060】反応器シェル1に循環させる熱媒としては、従来公知の何れをも使用することができ、例えば溶融塩、ナイター、ダウサム系の有機熱媒であるフェニルエーテル系熱媒を使用することができる。

【0061】なお、本発明によれば、ベンゼンまたはブタンを原料ガスとして公知の触媒及び反応系によって無水マレイン酸を、キシレンおよび/またはナフタレンを原料ガスとして公知の触媒及び反応系によって無水フタル酸を製造することもできる。

【0062】本発明によれば、熱媒を循環使用する際の反応器への投入を循環装置内の所定位置で行うことのみで、極めて効率よく熱媒の温度分布を均一にすることができ、既存の設備をそのまま使用できる点で優れるものであるが、これによって反応管のホットスポット温度を均一に減少することができ安定した反応が確保され、その結果、触媒の劣化を効率よく防止でき、触媒寿命の延長を達成出来るほか、目的生成物の選択率を向上することができる。

【0063】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

【0064】(触媒の製造例1) 純水150mlを加熱攪拌しながらモリブデン酸アンモニウム100kg、パラタングステン酸アンモニウム6.3kgおよび硝酸ニッケル13.7kgを溶解した。この液に別に硝酸コバルト68.7kgを100リットルの純水に、硝酸第二鉄19kgを30リットルの純水に、硝酸ビスマス27.5kgを濃硝酸6リットルを加えた純水30リットルに溶解させた後、混合して調製した硝酸塩水溶液を滴下した。引き続き20質量%シリカゲル溶液14.2kgおよび硝酸カリウム0.29kgを15リットルの純水に溶解した溶液を加えた。このようにして得られた懸濁液を加熱攪拌して蒸発乾固した後、乾燥粉碎した。得られた粉体を直径5mmの円柱状に成型し、460℃で6時間空 airflow 下で焼成して、触媒を得た。これを繰り返すことで所定の触媒量を得た。該触媒のモル組成は、Mo 12、Bi 1.2、Fe 1、Co 5、Ni 1、W 0.5、Si 1、K 0.06であった。

【0065】(触媒の製造例2) 純水50リットルを加熱、攪拌しながらモリブデン酸アンモニウム100kg、パラタングステン酸アンモニウム12.7kgおよびメタバナジン酸アンモニウム27.6kgを添加・溶解させた。この液に、別に硝酸銅20.5kgおよび三酸化アンチモン1.4kgを純水50リットルに添加した液を加えた。更に、この混合液に平均粒径5mmのシリカ-アルミナ担体350kgを加え、蒸発乾固させて触媒成分を担体に担持させた後、400℃で6時間焼成し触媒とした。これを繰り返すことで所定の触媒量を得た。該触媒のモル組成は、Mo 12、V 5.0、W 1.0、Cu 1.8、Sb 0.2であった。

【0066】(実施例1) 図1に示す多管式反応器を用いて、以下に示す条件で接触気相酸化反応を行った。

【0067】1本の反応管の長さが3.5m、内径25.0mm、外径29.0mmの鋼鉄製の反応管9000本を有する多管式熱交換器を使用した。反応器シェルの内径は、4000mmの円筒容器であり、反応管は横断面全体に均一に配置したものを使用した。

【0068】各反応管3に触媒製造例1の反応触媒1520ccを充填した。一方、原料供給ガスとして、プロピレン7.0容量%、酸素12.6容量%、水蒸気10.0容量%、窒素等からなる不活性ガス70.4容量%からなる原料ガスを原料供給口2から供給した。反応ガスの接触時間は、3.0秒(STP換算)とし、反応器の熱媒循環装置にはポンプを用いた。熱媒には、硝酸カリウム50質量%、亜硝酸ナトリウム50質量%を使用した。該熱媒は、環状導管11aを介して行い、環状導管の全周から均一に熱媒が反応器シェルに導入されるように、中心間隔250mmの開口列を構成し、かつ各開口列には平均中心間隔の20%の開口幅、開口長/配向幅の値が5~8を有する開口を50個設けた。熱媒は、環状導管11aから邪魔板7a、7b等を蛇行して

環状導管11bに到達させた。環状導管11bの熱媒排出口12から系外に取り出し、図示しない熱交換器で冷却後に熱媒導入口32から循環装置30に循環させた。

【0069】なお、冷却後の熱媒温度(T1)は熱媒導入口32で測定し、反応器シェルに導入される熱媒との温度(T2)は、循環装置30の熱媒排出口34で測定した。

【0070】反応温度(T3)は、反応器への熱媒供給側環状導管内の熱媒循環装置と180°の位置に設置された温度計で測定し、320℃に制御した。図6に示すように、反応器の入口環状導管内温度分布を18°毎(全20ヶ所)で測定した。結果を表1に示す。

【0071】(実施例2) 冷却用熱媒(T1)と反応器シェルに導入される熱媒との温度(T2)との温度差を100℃とし、冷却用熱媒と反応器内熱媒の流量比を1.5に代えた以外は実施例1と同様にして、実施例1と同様の項目を測定した。結果を表1に示す。

【0072】(実施例3) 1本の反応管の長さが6m、内径25.0mm、外径29.0mmの鋼鉄製の反応管9000本を有し、中間管板があり、各チャンバーにはそれぞれ1組の管状導管を有する多管式熱交換器を使用した。反応器シェルの内径は、4000mmの円筒容器であり、反応管は横断面全体に均一に配置したものを使用した。

【0073】反応管にまず前段触媒として触媒製造例1の触媒1520ccを充填し、その上に反応ガス冷却用として5mmφの球形アランダム250mlを充填し、さらにその上に後段触媒として触媒製造例2の触媒1100mlを充填した。一方、原料供給ガスとして、プロピレン7.0容量%、酸素12.6容量%、水蒸気10.0容量%、窒素等からなる不活性ガス70.4容量%からなる組成のガスを、前段触媒に対して接触時間3.0秒(STP換算)で供給し、反応器の熱媒循環装置にはポンプを用いた。熱媒には、硝酸カリウム50質量%、亜硝酸ナトリウム50質量%を使用した。該熱媒の導入・排出は、環状導管を介して行い、環状導管の全周から均一に熱媒が反応器シェルに導入されるように、中間管板の上下のそれぞれに中心間隔250mmの開口列を構成し、かつ各開口列には平均中心間隔の20%の開口幅、開口長/配向幅の値が5~8を有する開口を50個設けた。熱媒は中間管板の上下のそれぞれにおいて、下部環状導管から邪魔板を蛇行して上部環状導管に到達させた。反応器を出た熱媒は、上部環状導管の熱媒排出口から系外に取り出し、熱交換器で冷却後に熱媒導入口から循環装置に循環させた。

【0074】なお、冷却後の熱媒温度(T1)は熱媒導入口32で測定し、反応器シェルに導入される熱媒との温度(T2)は、循環装置30の熱媒排出口34で測定した。

【0075】反応温度(T3)は、反応器への熱媒供給

側環状導管内の熱媒循環装置と180°の位置に設置された温度計で測定し、前段320℃、後段300℃に制御した。図6に示すように、反応器の入口環状導管内温度分布を18°毎(全20ヶ所)で測定した。結果を表2に示す。

【0076】(実施例4)冷却用熱媒(T1)と反応器シェルに導入される熱媒との温度(T2)との温度差を100℃とし、冷却用熱媒と反応器内熱媒の流量比を1.5に代えた以外は実施例3同様にして、実施例3同様の項目を測定した。結果を表2示す。

【0077】(比較例1)冷却用熱媒(T1)と反応器シェルに導入される熱媒との温度(T2)との温度差を13℃とし、冷却用熱媒と反応器内熱媒の流量比を11.5に代えた以外は実施例1と同様にして実施例1と同様に操作し実施例1と同様の項目について測定した。結果を表1に示す。

【0078】(比較例2)冷却用熱媒(T1)と反応器シェルに導入される熱媒との温度(T2)との温度差を160℃とし、冷却用熱媒と反応器内熱媒の流量比を0.9に代えた以外は実施例1と同様にして実施例1と同様に操作し実施例1と同様の項目について測定した。結果を表1に示す。

【0079】(比較例3)冷却用熱媒導入箇所を熱媒循

環装置の出口に代えた以外は、実施例1と同様にして実施例1と同様に操作し実施例1と同様の項目について測定した。結果を表1に示す。

【0080】(比較例4)前段および後段における冷却用熱媒(T1)と反応器シェルに導入される熱媒との温度(T2)を13℃とし、冷却用熱媒と反応器内熱媒の流量比を11.5に代えた以外は実施例3と同様にして実施例3と同様に操作し実施例3と同様の項目について測定した。結果を表2に示す。

【0081】(比較例5)前段における冷却用熱媒(T1)と反応器シェルに導入される熱媒との温度(T2)を160℃とし、冷却用熱媒と反応器内熱媒の流量比を0.9に代えた以外は実施例3と同様にして実施例3と同様に操作し実施例3と同様の項目について測定した。結果を表2に示す。なお、表2中、「-」は、未測定を示す。

【0082】(比較例6)冷却用熱媒導入箇所を熱媒循環装置の出口に代えた以外は、実施例3と同様にして実施例3と同様に操作し実施例3と同様の項目について測定した。結果を表2に示す。

【0083】

【表1】

条件	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
冷却用熱媒追加場所 (熱媒循環装置に対して)	入口	入口	入口	入口	出口
冷却後熱媒(熱媒導入口32)温度:T1	300.0	220.0	307.0	160.0	300.0
反応器シェルに導入される熱媒温度:T2	320.0	320.0	319.2	320.9	315.4
反応温度[℃]:T3	320.0	320.0	320.0	320.0	320.0
T1とT2との温度差[℃]	20.0	100.0	12.2	160.9	15.4
反応器内熱媒循環量[m <sup>3</sup> /h]	3300	3300	3300	3300	3300
冷却用熱媒と反応器内熱媒の流量比[%]	7.5	1.5	11.5	0.9	7.5
反応温度との上昇温度差(+側)[℃]*	+0.1	+0.1	+1.8	+1.1	+1.3
反応温度との低下温度差(-側)[℃]*	0	0	-0.8	-2.8	-5.2
ホットスポット温度(最高値)[℃]**	380.0	380.2	383.4	382.3	382.8
ホットスポット温度(最低値)[℃]**	379.8	379.9	378.2	374.5	369.7

\*: 図6の分布における反応温度との温度差

\*\*: 8測定箇所における最高値または最低値

【0084】

【表2】

条件	実施例 3	実施例 4	比較例 4	比較例 5	比較例 6
冷却用熱媒追加場所 (熱媒循環装置に対して)	入口	入口	入口	入口	出口
冷却後熱媒(熱媒導入口32)温度:T1	300.0	220.0	307.0	160.0	300.0
反応器シェルに導入される熱媒温度:T2	320.0	320.0	319.4	321.1	315.8
反応温度[℃]:T3	320.0	320.0	320.0	320.0	320.0
T1とT2との温度差[℃]	20.0	100.0	12.4	161.1	15.8
前段 反応器内熱媒循環量[m <sup>3</sup> /h]	3300	3300	3300	3300	3300
冷却用熱媒と反応器内熱媒の流量比[%]	7.5	1.5	11.5	0.9	7.5
反応温度との上昇温度差(+側)[℃] <sup>1</sup>	+0.1	+0.1	+1.9	+1.2	+1.2
反応温度との低下温度差(-側)[℃] <sup>1</sup>	0	0	-0.9	-2.7	-5.1
ホットスポット温度(最高値)[℃] <sup>2</sup>	380.2	380.1	383.5	382.5	382.6
ホットスポット温度(最低値)[℃] <sup>2</sup>	379.9	379.8	378.0	374.4	369.8
後段 冷却後熱媒(熱媒導入口32)温度:T1	285.0	200.0	287.0	-	285.0
反応器シェルに導入される熱媒温度:T2	300.1	300.1	299.5	-	294.8
反応温度[℃]:T3	300.0	300.0	300.0	-	300.0
T1とT2との温度差[℃]	15.1	100.1	12.5	-	9.8
反応器内熱媒循環量[m <sup>3</sup> /h]	1000	1000	3300	-	1000
冷却用熱媒と反応器内熱媒の流量比[%]	30.0	4.5	11.5	-	30.0
反応温度との上昇温度差(+側)[℃] <sup>1</sup>	+0.2	+0.1	+1.7	-	+1.5
反応温度との低下温度差(-側)[℃] <sup>1</sup>	0	0	-0.9	-	-5.6
ホットスポット温度(最高値)[℃] <sup>2</sup>	325.2	325.1	328.7	-	382.8
ホットスポット温度(最低値)[℃] <sup>2</sup>	325.0	324.8	323.0	-	313.9

\*: 図6の分布における反応温度との温度差

\*\* : 8測定箇所における最高値または最低値

#### 【0085】(結果)

(1) 実施例1では、反応器に導入した冷却後の熱媒量とその温度とを表1に示すように調整した結果、反応温度と各測定値における温度との差は、上限0.1℃、下限0℃であるのに対し、冷却後の熱媒を熱媒循環装置の熱媒の出口に循環させた場合には、該上限温度が1.3℃、該下限温度が-5.2℃となり、6.5℃の温度幅で熱媒が反応器シェル内を循環した。

【0086】この熱的不均一により、ホットスポットの最高値は382.8℃、最低値は369.7℃であり、その差は13.1℃に達した。これに対して、実施例1のホットスポットの温度変動値は、わずかに0.2℃に過ぎなかった。

【0087】(2) 反応器に導入した冷却後の熱媒量とその温度とを表1に示すように調整した結果、冷却用熱媒と反応温度の差が15℃を下回る場合には、冷却用熱媒と反応器内熱媒の流量比を11.5%としても、均一な熱分布を有する熱媒を得ることができず、その結果、反応温度と各測定値における温度との差は、上限1.8℃、下限0.8℃となった。この熱的不均一により、ホットスポットの最高値は383.4℃、最低値は378.2℃であり、その差は5.2℃であった。

【0088】(3) 反応器に導入した冷却後の熱媒量とその温度とを表1に示すように調整した結果、冷却用熱媒と反応温度の差が150℃を上回る場合には、比較例1と比べて更に反応温度と各測定値における温度との差が高まり、上限1.1℃に対して下限は-2.8℃であり、3.9℃の変動幅を示した。この熱的不均一により、ホットスポットの最高値は382.3℃、最低値は374.5℃であり、その差は7.8℃であった。

【0089】(4) 上記(1)～(3)と同様の傾向が、実施例3および4に示すシングルリアクターにおいても観察された。

#### 【0090】

【発明の効果】本発明によれば、多管式反応器に循環させる冷却後の熱媒を、循環装置における熱媒循環口に対峙した位置や、多管式反応器から熱媒が取り出される環状導管から導入することで、反応器内を循環する熱媒(10a)と冷却された熱媒(10b)との混合が極めて容易に行われ、その結果、均一な熱分布を有する熱媒を反応器シェル内に導入できるため、ホットスポット温度を減少することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】は、本発明の接触気相酸化反応に使用する反応装置の概略を示す断面図である。

【図2】は、環状導管に設けた開口を示す側面図である。

【図3】は、本発明の接触気相酸化反応に使用する他の態様の反応装置の概略を示す断面図である。

【図4】は、上部管板とガス排出用導管との配置を示す断面図である。

【図5】は、本発明の接触気相酸化反応に使用する他の態様の反応装置の概略を示す断面図である。

【図6】は、本発明で用いられる反応器の入口環状導管内の温度分布を測定する一例を説明する説明図である。

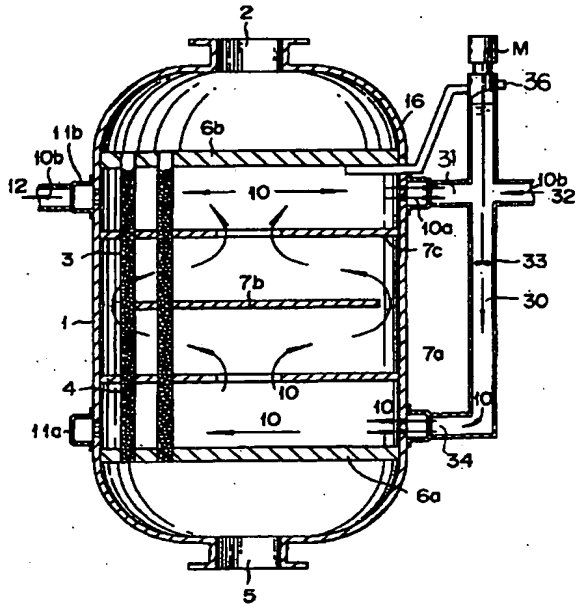
#### 【符号の説明】

1 : 反応器シェル、2 : 原料ガス供給口、3 : 反応管、4 : 触媒、5 : 生成ガス排出口、6 a : 下部管板、6 b : 上部管板、7 a、7 b、7 c : 邪魔板、10 : 熱

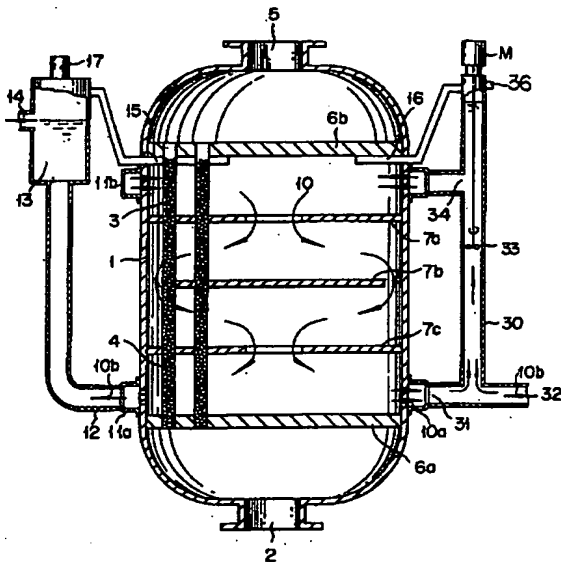
媒、11a、11b：環状導管、12：熱媒取り出し口、13：熱媒排出ポット、14：ノズル、15、16：ガス排出用ノズル、17：ノズル30：循環装置、

31：熱媒循環口、32：熱媒導入口、33：ポンプ、34：熱媒排出口、36：ガス排出用導管、37：仕切板

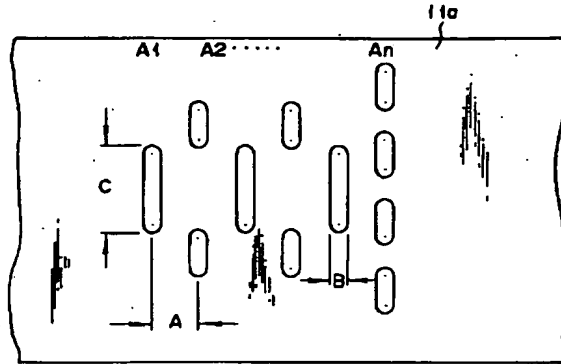
【図1】



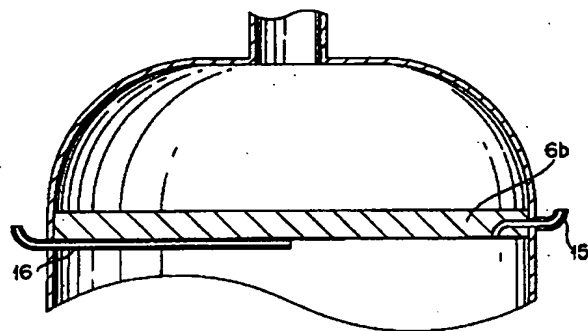
【図3】



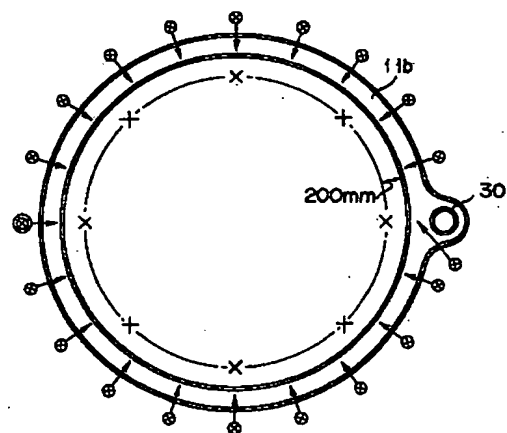
【図2】



【図4】

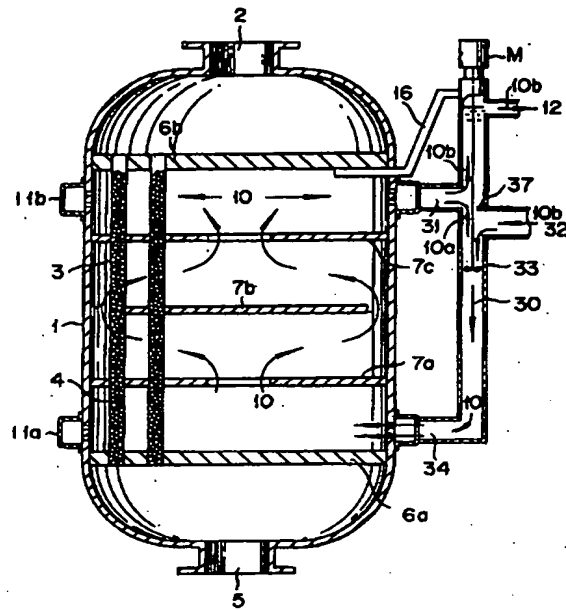


【図6】



⊙：反応温度測定位置  
 ⊙：熱媒温度測定位置  
 ×：ホットスポット測定位置

【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 7 C 47/22		C 0 7 C 47/22	Z
51/25		51/25	
57/05		57/05	
(72) 発明者 北浦 正次		(72) 発明者 百々 治	
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の		兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の	
1 株式会社日本触媒内		1 株式会社日本触媒内	
		(72) 発明者 中村 大介	
		兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の	
		1 株式会社日本触媒内	